

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06164055 A**

(43) Date of publication of application: **10.06.94**

(51) Int. Cl

H01S 3/18

(21) Application number: **04314770**

(22) Date of filing: **25.11.92**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **IMAI HIDEAKI
GOTOU HIROMASA**

(54) QUANTUM-WELL SEMICONDUCTOR LASER

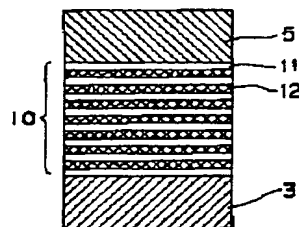
(57) Abstract:

PURPOSE: To stably oscillate a short-wavelength laser at a low threshold value by a method wherein a quantum-well structure provided with at least one quantum well in which a well layer has been sandwiched between barrier layers which are nearly lattice-matched to the well layer and whose band gap is larger than that of an active layer is used as the active layer.

CONSTITUTION: The title laser is provided with a quantum-well structure 10 provided with at least one quantum well in which a well layer 11 composed of a $\text{Ga}_{1-a-b}\text{In}_a\text{Al}_b\text{N}$ (where $0 \leq a \leq 1$ and $0 \leq b \leq 0.5$) semiconductor is sandwiched between barrier layers 12 which are nearly lattice-matched to the well layer, whose band gap is larger than that of the well layer 11 and which are composed of a $\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ (where $0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y \leq 1$) semiconductor. In addition, a sandwich structure is formed in such a way that the quantum-well structure is sandwiched between two clad layers 3, 5 which are nearly lattice-matched to the buffer layers 12, whose band gap is larger than that of the barrier layers 12, whose conductivity type is different from each other and which are composed of a $\text{Ga}_{1-p-q}\text{In}_p\text{Al}_q\text{N}$ (where $0 \leq p \leq 1$ and $0 \leq q \leq 1$)

semiconductor. Thereby, the title laser can be used in a short-wavelength region from an ultraviolet region up to green color.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-164055

(43) 公開日 平成6年(1994)6月10日

(51) Int. Cl.⁵

H01S 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

(21) 出願番号 特願平4-314770

(22) 出願日 平成4年(1992)11月25日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 今井 秀秋

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 後藤 広将

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

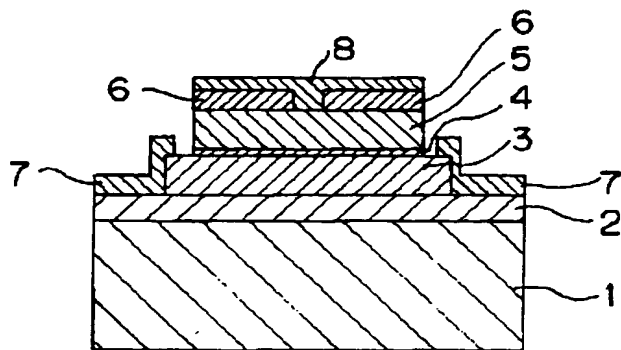
(74) 代理人 弁理士 谷 義一

(54) 【発明の名称】 量子井戸型半導体レーザ

(57) 【要約】

【目的】 窒化物系半導体からなる短波長半導体レーザを得る。

【構成】 $Ga_{1-x}In_xAl$ 、N半導体からなる井戸層11が、井戸層11とほぼ格子整合すると共に井戸層11よりもバンドギャップが大きな $Ga_{1-x}In_xAl$ 、N半導体からなるバリア層12で挟まれた量子井戸を少なくとも一つ有する量子井戸構造を活性層とする半導体レーザとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$) 半導体からなる井戸層をそれぞれ該井戸層とほぼ格子整合すると共に該井戸層よりもバンドギャップが大きな $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 半導体からなるバリア層で挟んだ量子井戸を少なくとも一つ有する量子井戸構造を有し、それぞれ前記バッファ層とほぼ格子整合すると共に該バリア層よりもバンドギャップが大きくかつ互いに導電型が異なる $Ga_{1-p}In_pAl_qN$ ($0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$) 半導体からなる二つのクラッド層で前記量子井戸構造を挟んだサンドイッチ構造を具備することを特徴とする量子井戸型半導体レーザ。

【請求項2】 請求項1において、 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$) 半導体にて順次 m および n の少なくとも一方を変化させて最終的に組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 半導体とするような組成傾斜構造を有し、該組成傾斜構造上に前記サンドイッチ構造が形成されていることを特徴とする量子井戸型半導体レーザ。

【請求項3】 請求項1において、組成 $Ga_{1-c}In_cAl_dN$ ($0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$) と組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) とからなる半導体が交互に積層された歪超格子構造を有し、該歪超格子構造上に前記サンドイッチ構造が形成されていることを特徴とする量子井戸型半導体レーザ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外域～緑色という短波長の光を得ることができる量子井戸型半導体レーザに関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子の一つである半導体レーザ(LD)は種々開発されており、広い分野において使用されている。しかし、従来実用化されているのはほとんどが可視域～赤外域半導体レーザであり、紫外域～青色半導体レーザは未だ実用化されていない。

【0003】 例えば光ディスク等の光源に用いられる $GaAlAs$ 半導体レーザはこの系で最初に実現し、実用化されている。これは、 $GaAs$ 系材料が $GaAlAs$ 系材料と全組成領域でほぼ格子整合しており、バンドギャップを変えることが容易だからである。しかし、この半導体レーザの発振波長は 780nm が中心であり、この系では 700nm 以下の発振波長のレーザの実現は困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 紫外域～青色レーザは、特に光ディスクの記録密度を大きくするための光源として期待されている。紫外域～青色半導体レーザとしては、 $ZnSe$ 、 ZnS 、 GaN 等のワイドバンドギャ

ップ半導体を使用することが必要であるとされているが、未だ実用化されたものはない。

【0005】 一方、短波長半導体レーザ用の半導体薄膜として、窒化ガリウム系材料が種々検討されている。しかし、半導体レーザ用の薄膜としては欠陥が少なく、したがって結晶性に優れていることが必要であるが、未だ満足できる薄膜は形成されていない。また、レーザの積層構造も開発されていないのが現状である。

【0006】 ところで、窒化ガリウム系材料を用いた短波長半導体レーザとしては、 $Al_{1-x}Ga_xN/GaN/Al_{1-x}Ga_xN$ 構造において窒素レーザによる励起により誘導放出が観測されたという報告がある(第39回応用物理学会 $28p-ZP-11$)。しかし、誘導放出を起こさせるための投入パワーのしきい値が大きいので、電流注入による誘導放出を起こさせるのはまだ難しいというのが現状である。

【0007】 また、量子効果が顕著となる薄さの量子井戸を活性層とした量子井戸型半導体レーザは、バルク状態の活性層からなる半導体レーザと比較して、低いしきい値、高効率、高出力などの優れた特性を有しているが、短波長の光を発振するものが実現できない点ではバルク結晶系の半導体レーザと同様である。

【0008】 本発明はこのような事情に鑑み、紫外域～緑色という短波長領域において使用できる半導体レーザを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成する本発明に係る量子井戸型半導体レーザは、 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$) 半導体からなる井戸層をそれぞれ該井戸層とほぼ格子整合すると共に該井戸層よりもバンドギャップが大きな $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 半導体からなるバリア層で挟んだ量子井戸を少なくとも一つ有する量子井戸構造を有し、それぞれ前記バッファ層とほぼ格子整合すると共に該バリア層よりもバンドギャップが大きくかつ互いに導電型が異なる $Ga_{1-p}In_pAl_qN$ ($0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$) 半導体からなる二つのクラッド層で前記量子井戸構造を挟んだサンドイッチ構造を具備することを特徴とする。

【0010】 また、前記構成において、 $Ga_{1-m}In_mAl_nN$ ($0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$) 半導体にて順次 m および n の少なくとも一方を変化させて最終的に組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 半導体とするような組成傾斜構造を有し、該組成傾斜構造上に前記サンドイッチ構造が形成されているようにしてもよい。

【0011】 さらに、前記構成において、組成 $Ga_{1-c}In_cAl_dN$ ($0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$) と組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) とからなる半導体が交互に積層された歪超格子構造

を有し、該歪超格子構造上に前記サンドイッチ構造が形成されているようにしてもよい。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の量子井戸型半導体レーザにおいては、必要とするレーザ発振波長によって井戸層の組成を変えることができる。すなわち、 $Ga_{1-a}In_bAl_N$ ($0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 0.5$) 半導体からなる井戸層において a および b の少なくとも一方の値を適当に選ぶことにより可能となる。本発明の半導体系を用いると、 InN の 2.05 eV から AlN の 6.20 eV ま

でバンドギャップを変えることができるので、発振波長が橙色から紫外領域までのレーザが実現可能である。しかし、活性層とクラッド層との格子定数を合せること、注入キャリアを活性層に閉じ込めるためのバンドギャップ差をとること、現実的に電流注入を行うことが可能なバンドギャップの大きさとするなどなどを考慮すると、活性層の半導体のバンドギャップの大きさは、 2.3 eV から 5.0 V 程度と考えられる。したがって、本発明の半導体レーザ発振波長は 540 nm (緑) から 250 nm (紫外) 程度となる。

【0014】本発明の半導体レーザの井戸層の厚さは、 $10 \sim 300$ オングストロームの範囲にあることが好ましい。 10 オングストローム未満では、光が井戸層内にほとんど閉じ込められないために発振しきい値電流密度が大きくなってしまい、 300 オングストロームを超えると、光は活性層内に閉じ込めることができるが、発振しきい値電流密度も大きくなってしまい、共に好ましくないからである。したがって、井戸層の厚さは $10 \sim 300$ オングストロームの範囲にあることが好ましく、特に $30 \sim 200$ オングストロームの範囲にあるのが好ましい。また、井戸層は n 型、 i 型あるいは p 型のどちらの導電型でもよい。

【0015】本発明の半導体レーザにおいては、井戸層と格子定数がほぼ等しく、かつバンドギャップが大きく屈折率が小さい $Ga_{1-x}In_yAl_N$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$) 半導体からなる二つのバリア層で井戸層を挟んで量子井戸を構成している。本発明では、四元系混晶からなる井戸層およびバリア層で量子井戸を形成しているので、両者の格子定数をほぼ等しくしかつ注入キャリアを井戸層に閉じ込めるためのバンドギャップ差をとることが可能となる。

【0016】かかる構造の格子整合に関して言えば、本発明の構造では例えば c 軸の格子定数は AlN の 4.980 オングストロームから InN の 5.703 オングストロームまで変化させることができる。 $AlGaIn$, $GaInN$ や $AlInN$ のような三元系混晶では、格子定数は制御することができるが、この場合にはバリア層と井戸層で所望のバンドギャップの値をとることができない。しかし、 $GaInAlN$ のような四元系混晶を用いると、三元系混晶のみではできなかった井戸層とバリア

層との格子整合および両者のバンドギャップの差を 0.3 eV 以上にするという条件を同時に満足させることが可能となる。

【0017】したがって、本発明の半導体レーザを構成する場合、まず必要とするレーザ発振波長に対する井戸層の組成を決定する。そして、これにより井戸層と所定のバンドギャップを有する組成がわかるので、その所定のバンドギャップを有する組成の中から、井戸層と格子整合する組成を選べばよい。

【0018】ここで、井戸層とバリア層との格子定数差は小さければ小さいほどよく、その数値は好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下とするのがよい。格子定数差が大きくなると、井戸層にディスロケーション等の結晶欠陥が発生し易くなり、レーザの寿命が短くなるので好ましくない。さらに、注入するキャリアを効率よく井戸層中に閉じ込めるためには、井戸層のバンドギャップをバリア層のバンドギャップより 0.3 eV 以上小さくするのが好ましい。なお、バリア層の膜厚は、電子を閉じ込めるために十分な膜厚であればよく、その厚さとしては $10 \sim 500$ オングストローム、好ましくは $30 \sim 300$ オングストロームであればよい。

【0019】本発明においては、井戸層およびバリア層の厚さは各々が同じであっても、または相互に異なってもよい。また、これらにより形成される量子井戸の数は一つでも複数であってもよく、特に量子井戸層を複数有する多重井戸構造とすれば高い発光効率を得る上で好ましいものとなる。

【0020】ここで、量子井戸構造からなる活性層を挟んでサンドイッチ構造を形成する $Ga_{1-p}In_qAl_N$ ($0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1$) 半導体からなるクラッド層は、活性層と格子整合する組成を選び、かつそれぞれ n 型と p 型への導電型の制御、およびキャリア密度の制御を行って形成する必要がある。すなわち、活性層とクラッド層との格子定数差は小さければ小さいほどよく、その数値は好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以下とするのがよい。格子定数差が大きくなると、活性層やクラッド層にディスロケーション等の結晶欠陥が発生しやすくなり、レーザの寿命が短くなるので好ましくない。また、活性層内に光を効率よく閉じこめるために、クラッド層の厚さは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 3 \mu\text{m}$ あればよい。導電型の制御は $Ga_{1-p}In_qAl_N$ ($0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1$) 半導体を作製するときに不純物をドーピングして、 p 型あるいは n 型制御、およびキャリア密度制御を行うようにする。 p 型ドーピングの不純物の例としては $Mg, Ca, Sr, Zn, Be, Cd, Hg, Li$ 等があり、 n 型ドーピングの不純物の例としては Si, Ge, C, Sn, Se, Te 等がある。これらのドーパントの種類およびドーピング量を変えることによってキャリアの種類やキャリア密度を変えることができる。この場合、 n 型ある

いはp型層の作製時にドーパントを2種類同時にドーピングしてもよいし、イオン化した状態でドーピングしたり、電子線を照射しながらドーピングすることもドーパントの活性化率を上げるということで好ましいものとなる。さらに、レーザ構造の積層薄膜の作製後に所定の温度で加熱処理したり、荷電ビーム照射処理を行うこともドーパントの活性化率を上げるということで好ましいものとなる。

【0021】量子井戸構造からなる活性層をクラッド層で挟んだサンドイッチ構造は、基板の上に直接にクラッド層を形成し、次いで活性層およびクラッド層を順次形成することにより作製することができる。また、基板の上にバッファ層や高配向性の窒化物系半導体層を形成した後に、その上に活性層をクラッド層で挟んだサンドイッチ構造を作製することも可能である。

【0022】さらに、本発明においては、基板上に直接あるいはバッファ層や高配向性の窒化物系半導体層を形成した上に、 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$) からなりかつ最終的な組成が $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) となるような組成傾斜構造を形成し、この上に前記サンドイッチ構造を形成すると、特性の優れた半導体レーザを得るうえで好ましい。この組成傾斜構造は、該 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$) の組成を基板側から順次mおよびnの少なくとも一方の値を変化させて下部クラッド層とほぼ格子整合する格子定数を有する組成まで変化させたものである。このように組成を変化していくことによって、格子定数が変化しているが、格子定数が小さくなっていく場合にはこの上に形成される膜厚には引張応力が働き、格子定数が大きくなっていく場合には、この上に形成される薄膜には圧縮応力が働く。なお、どちらの傾斜構造を用いるかは、どちらが発光層に作用するこのような応力を小さくできるかによって決めればよい。また、このような組成傾斜構造層は、適当な厚さの $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ 層を順次組成を変化させて重ねたような構造としてもよいし、連続的に $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ 層の組成を変化させた構造としてもよいし、あるいは両方を組み合わせたような構造としてもよい。

【0023】本発明のような組成傾斜構造とすることによって、活性層に作用する応力を小さくすることができ、また、格子の整合性を保持した薄膜成長が可能となるために、欠陥の少ない結晶性の良好な窒化物系薄膜を成長させることができる。したがって、半導体レーザの出力を大きくしたり、耐久性を増すことができる等の効果を得ることができる。この組成傾斜構造層の厚さとしては50~20000オングストロームであることが好ましい。50オングストロームより小さい場合には効果はほとんど見られず、一方、20000オングストロームより大きい場合には効果は変わらないにもかかわらず

薄膜成長に時間がかかりすぎる等の問題が生ずるので共に好ましくないからである。

【0024】さらに、本発明においては、基板上に直接あるいはバッファ層や高配向性の窒化物系半導体層を形成した上に、組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$) と組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) からなる半導体が交互に積層された歪超格子構造を形成し、この上に前記サンドイッチ構造を形成することも特性の優れた半導体レーザを得るうえで好ましい。この歪超格子構造においては、交互に積層する組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$) と組成 $Ga_{1-x}In_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) とからなる各半導体薄膜の厚さは、10から300オングストロームの範囲であることが好ましく、また、それぞれの層の厚さは同じでなくてもよい。各層の厚さが10オングストローム未満、あるいは300オングストロームを超えた場合には、歪超格子の効果が現れ難いからである。このような歪超格子構造の交互積層の数は特に限定されないが、1つ以上であればよく、必要とする活性層の組成やクラッド層の組成や厚さに応じて変えればよい。

【0025】また、本発明においては、基板としては一般的に用いられるガラス、多結晶基板、あるいは単結晶基板を用いることができる。この例としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス等のガラスや、GaAs, InAs, InPのようなIII-V族化合物半導体、ZnSeのようなII-VI族化合物半導体、SiやGeのような半導体基板、SiC, AlN, ZnO, MgO, サファイヤ (Al_2O_3)、石英 (SiO_2)、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $SrTiO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、CaF₂等の単結晶基板を挙げることができる。

【0026】この中で、前述したような単結晶基板において、基板上に直接形成する窒化物系半導体の少なくとも一つの格子定数の整数倍が、単結晶基板の格子定数の整数倍と5%以下、好ましくは2%以下のミスマッチとなるような表面を出した単結晶基板を用いることが好ましい。このような表面を有する基板を得る方法としては、単結晶基板の適当な面を基準として、これから所望の角度だけ傾いた面が出るように結晶を成長させるか、結晶成長後にカット・研磨する方法を挙げることができる。さらに、一般的に用いられるガラス、多結晶基板あるいは単結晶基板の上に単結晶あるいは高配向性の薄膜を形成して、窒化物系半導体の格子定数の整数倍が、該薄膜の格子定数の整数倍と5%以下のミスマッチとなるようにし、この上に目的とする窒化物系半導体を成長するようにしてもよい。

【0027】本発明において、量子井戸構造からなる活性層にキャリアを注入するための電極を形成することが必要である。一方の電極は一方側のクラッド層に直接に形成せしめてもよいが、電極とクラッド層との接触抵抗

を下げるために、直接接するクラッド層と同じ導電型のキャップ層を設けることが良好なオーミック特性を得るうえで好ましいものとなる。キャップ層としては、クラッド層と同じ導電型でキャリア密度がそれより大きな窒化物系半導体を用いればよい。このキャップ層の膜厚は特に限定されないが通常は0.2~10 μ mの範囲であればよい。もう一方の電極は、他方のクラッド層と直接接触させるか、前述の高配向性窒化物系薄膜あるいは組成傾斜構造層や歪超格子層と接触させるかして設ければよい。電極材料としては、n型の窒化物系半導体層には仕事関数の比較的小さなAl, In, Sn, Al-In合金, Al-Sn合金, In-Sn合金, Al-In-Sn合金等を用いることができ、p型の窒化物系半導体層には仕事関数の大きなAu, Pt, Pd, Rhやこれらを主とした合金を用いることができる。これらの電極にNi, W, Au, Ag, Pt等の金属を積層して電極の耐熱性、耐ボンディング性の向上やワイヤーボンディング性を向上させることもできる。

【0028】また、レーザとして光の帰還作用を維持するために共振器を形成することが必要である。このためには、例えばレーザ構造を形成した基板をへき開して、その端面を反射面として用いればよく、さらに、端面を保護したり、高出力のレーザを得るために、一方の端面の高反射率化と他方の端面のレーザ光を取り出すための低反射率化を行うことが好ましい。この高反射率化や低反射率化は、誘電体多層膜をコーティングすることによって行うことができ、材料としては、a-Si, SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃, TiO₂, Ta₂O₅, ZnO等がある。すなわち、反射率の異なる2種類の材料を4分の1波長の厚さで交互に積層することにより反

射率を変化させるものであり、これによりレーザの寿命を長くすることができ、高出力化も可能となる。

【0029】本発明の量子井戸型半導体レーザの構造の例としては、図1に示すような単一量子井戸構造、図2は示すような多重量子井戸構造を挙げることができる。図1、図2において、1は基板、2は組成傾斜構造層、3は下部クラッド層(n型Ga_{1-p}Al_pIn_qN_{1-q}; 0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1)、4は単一量子井戸構造、5は上部クラッド層(p型Ga_{1-p}Al_pIn_qN_{1-q}; 0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1)、6はパッシベーション層、7, 8は電極、9は高配向性窒化物系半導体層、10は多重量子井戸構造である。

【0030】また、本発明においては必要に応じて、レーザチップをヒート・シンクに接着して冷却したり、ペルチェ素子によって冷却することも可能である。

【0031】次に、本発明の量子井戸型半導体レーザの製造方法について説明するが、特にこれに限定されるものではない。

【0032】本発明においては、窒化物系半導体からなる積層構造の作製方法としては、CVD (Chemical

al Vapor Deposition) 法、MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 法、ガスソースMBE (Molecular Beam Epitaxy) 法等を用いることができる。なかでも有機化合物を用いず、高真空中で薄膜成長が可能なガスソースMBE法が良質な窒化物系半導体薄膜を作製できるという点で好ましい。

【0033】以下、ガスソースMBE法において、窒素を含有するガス状化合物のガスソースとGaおよびInの固体ソースとを併用することにより、基板上に所望のGaInAlN系半導体からなる積層構造を作製する方法について説明する。

【0034】ここで、窒素を含有するガス状化合物としては、アンモニアガス、三フッ化窒素、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等を単独で、あるいはアンモニアガス、三フッ化窒素、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等を主体とする混合ガスを用いることができる。なお、混合ガスとしては、前述したような化合物を窒素、アルゴンやヘリウム等の不活性ガスで希釈して使用することも可能である。窒素を含有するガス状化合物の供給量は基板表面においてGa, In, Al等のIII族元素の供給量より大きくする必要がある。これは、窒素を含有するガス状化合物の供給量がIII族元素の供給量より小さくなると、生成する薄膜からの窒素の抜けが大きくなるため良好な窒化物系半導体混晶薄膜を得ることが困難となるからである。したがって、窒素を含有するガス状化合物の供給量は固体ソースより10倍以上、好ましくは100倍以上、さらに好ましくは1000倍以上にするのがよい。窒素を含有するガス状化合物の供給方法としてはガスセルを用いればよく、これは窒化ボロン、アルミナ、石英、ステンレスなどの管を基板面に開口部を向けて薄膜成長装置内に設置し、バルブや流量制御装置、圧力制御装置を接続することにより供給量の制御や供給の開始・停止を行うことができるようにしたものである。また、クラッキングガスセルを使用することは、アンモニアガス、三フッ化窒素、ヒドラジンやジメチルヒドラジン等を活性化した状態で基板表面に効率的に供給するために好ましいものとなる。クラッキングガスセルとは、触媒の存在下においてアンモニアガス、三フッ化窒素、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等を加熱し、効率よく活性化せしめるものであって、触媒としてアルミナ、シリカ、窒化ホウ素、炭化ケイ素のようなセラミックスを繊維状あるいは多孔質状にして表面積を大きくすることが好ましいものとなる。クラッキングの温度は触媒の種類やアンモニアガス、三フッ化窒素、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の供給量等によって変えることが必要であるが、100~600 $^{\circ}$ Cの範囲に設定することが好ましいものとなる。さらに、本発明においては、プラズマ化することにより活性化した窒素を基板表

面に供給することも可能であり、窒素、アンモニアガス、三フッ化窒素等の窒素含有化合物をプラズマガスセルを通して活性化するのは、結晶性の良好な窒化物系半導体薄膜を得るうえで好ましい。プラズマガスセルは、該セルに適当な電極を設けた静電容量型にするか、あるいは適当なコイルを設けた誘導結合型とすることができ、該セルから活性窒素を成長室内に取り出すためには、該セル内を成長室内の圧力より高くするようにして圧力差を利用すればよい。

【0035】 $Ga_{1-m-n}In_mAl_nN$ ($0 \leq m \leq 1$, $0 \leq n \leq 1$) 半導体からなる組成傾斜構造を作製する方法としては、例えば、Gaの蒸発量を一定にしておき、InやAlの蒸発量を連続的に変える方法、GaとInとの蒸発量を一定にしておき、Alの蒸発量を連続的に変える方法を挙げることができるが、必要に応じてこれらの方法を組み合わせることも可能である。さらに、厚さが数十から数百オングストロームの所定の組成からなる $Ga_{1-m-n}In_mAl_nN$ 半導体薄膜を、Ga、InおよびAlの蒸発量を調節して成長しかつこれを順次組成を変えて積層することにより作製することも可能であり、必要に応じて所望の構造とすればよい。

【0036】 ガスソースMBE法により $GaInAlN$ 半導体薄膜を作製するうえで、III族元素と窒素を含有するガス状化合物とを同時に基板面に供給したり、III族元素と窒素を含有するガス状化合物とを交互に基板面に供給したり、あるいは薄膜成長時に成長中断して結晶化を促進したりする方法を行うこともできる。特に、RHEED (Refractive High Energy Electron Diffraction; 反射形高速電子回折) パターンを観察してストリークが見えることを確認しながら膜成長を行うのが好ましい。

【0037】 以下、一例としてアンモニアガスを用いたガスソースMBE法により作製した $GaInAlN$ 系半導体薄膜からなる半導体レーザの製造方法について説明するが、特にこれに限定されるものではない。

【0038】 装置としては、真空容器内に、蒸発用ルツボ (クヌードセンセル)、クラッキングガスセル、基板加熱ホルダおよび四重極子質量分析器、RHEEDガンおよびRHEEDスクリーンを備えたガスソースMBE装置を用いた。

【0039】 蒸発用ルツボにはGa、In、AlのIII族金属を入れ、基板面における供給速度が $10^{13} \sim 10^{16} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ になる温度に加熱した。窒素を含有するガス状化合物の導入にはクラッキングガスセルを用い、アンモニアガスや三フッ化窒素を基板面に直接吹き付けるように設置した。導入量は基板表面において $10^{16} \sim 10^{19} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ になるように供給した。また、他の蒸発用ルツボにはMg、Ca、Zn、Be、Cd、Sr、Hg、Li等のp型ドーパントやSi、G

e、Sn、C、Se、Te等のn型ドーパントを入れ、所定の供給量になるように温度および供給時間を制御することによりドーピングを行う。基板としては、サファイアR面を使用し、 $200 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱した。

【0040】 まず、基板を真空容器内で 900°C で加熱した後、所定の成長温度に設定し、III族金属を入れた蒸発用ルツボの温度を所定の温度に設定して $0.1 \sim 30$ オングストローム/secの成長速度で $10 \sim 5000$ オングストロームの厚みの高配向性の $GaInAlN$ 薄膜を作製する。続いて、該高配向性の $GaInAlN$ 薄膜上に膜厚 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ のn型単結晶 $GaInAlN$ 薄膜からなる下部クラッド層を、続いて膜厚 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ の下部クラッド層と格子整合する単結晶 $GaInAlN$ 混晶薄膜を、さらに膜厚 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ のp型単結晶 $GaInAlN$ 薄膜からなる上部クラッド層を形成し、レーザ用の積層薄膜を作製した。

【0041】 次いで、該積層薄膜に微細加工プロセスを適用することにより、素子の形状を決めるとともに電圧を印加するための電極を設けた。リソグラフィプロセスは通常的光レジスト材料を用いる一般的なプロセスで行うことができ、エッチング法としてはドライエッチング法を用いることが好ましい。ドライエッチング法としては、イオンミリング、ECRエッチング、反応性イオンエッチング、イオンビームアシストエッチング、集束イオンビームエッチングを用いることができる。特に本発明においては、全体膜厚が小さいためにこれらのドライエッチング法が効率的に適用できる。電圧を印加するための電極としてはAl、In、Al-Sn合金、In-Sn合金、Al-In合金、Al-In-Sn合金、酸化スズ、酸化インジウム、酸化スズ-酸化インジウム、酸化亜鉛、縮退したGaNやZnSe等を用いることができ、MBE法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法やスパッタ法等により作製することができる。

【0042】 このような方法により得られたウェハをダイシングソー等で切断し、ワイヤーボンダーにより金線を用いて配線し、半導体レーザを作製する。

【0043】

【実施例】 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0044】 (実施例1) アンモニアガスを用いたガスソースMBE法により、サファイア基板上に高配向性 $GaInAlN/GaInAlN$ /量子井戸構造/ $GaInAlN$ 構造からなる半導体レーザを作製した例について図2および図3を参照しながら説明する。

【0045】 III族用の蒸発用ルツボには、それぞれGa金属を入れ 1000°C に、In金属を入れ 900°C に、Al金属を入れ 1100°C に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバを充填したクラッキングガスセルを使用し、 400°C に加熱して、ガスを直接に基板に吹き付けるようにして 5 cc/min の速度で供給

した。また、基板1としては20mm角の大きさのサファイアR面をA面方向へ9.2度傾けた面を用いた。なお、真空容器内の圧力は、成膜時において 1×10^{-6} Torrであった。

【0046】まず、基板1を900℃で30分間加熱し、次いで650℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアガスをクラッキングガスセルから供給しながら、Ga、InおよびAlのシャッタを開け、1.2オングストローム/secの成膜速度で膜厚5000オングストロームの高配向性Ga_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}N層2を形成し、続いてその上に膜厚10000オングストロームのn型単結晶Ga_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}N組成からなる下部クラッド層3を形成する。続いて、膜厚1000オングストロームのGa_{0.47}In_{0.53}N組成からなる井戸層11と膜厚80オングストロームのGa_{0.53}In_{0.47}Al_{0.11}N組成からなるバリア層12からなる10周期の多重量子井戸構造10（図3参照）からなる活性層を形成する。さらに、Ga蒸発用ルツボを1000℃、In蒸発用ルツボを900℃とし、Al蒸発用ルツボを1100℃とし、Zn蒸発用ルツボを210℃としてZnをドーピングした膜厚10000オングストロームのp型単結晶Ga_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}N組成からなる上部クラッド層5を形成してGaInAlN/量子井戸構造/GaInAlN構造を作製する。

【0047】次いで、微細加工プロセスを適用することにより、素子パターンの作製および電極7、8の形成を行う。リソグラフィプロセスとしては通常のフォトリジスト材料を用いるプロセスにより行うことができ、エッチング法としてはイオンミリング法を採用し、素子パターンの作製および絶縁層の形成を行うことにより電極パターンの形成を行った。続いて、高配向性Ga_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}N層2上にはAlからなる電極7を、p型単結晶Ga_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}N組成からなる上部クラッド層5には幅5μmのAuからなる電極ストライプ8をパッシベーション層6を介して真空蒸着法によって形成し、へき開しカットして図2に示すような電極ストライプ・レーザを作製した。

【0048】このレーザの量子井戸構造に窒素レーザによる光励起あるいは電流注入による励起を行うことにより、液体窒素温度において低しきい値で470nmのレーザ発振を確認した。

【0049】（実施例2）アンモニアガスを用いたガスソースMBE法により、サファイア基板上にGaInAlN組成傾斜構造層/GaInAlN/量子井戸構造/GaInAlN構造からなる半導体レーザを作製した例について図4を参照しながら説明する。

【0050】III族用の蒸発用ルツボには、それぞれGa金属を入れ1020℃に、In金属を入れ730℃に、Al金属を入れ1040℃に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバを充填したクラッキングガ

スセルを使用し、400℃に加熱して、ガスを直接に基板に吹き付けるようにして5cc/minの速度で供給した。また、基板1としては20mm角の大きさのサファイアR面を用いた。なお、真空容器内の圧力は、成膜時において 1×10^{-6} Torrであった。

【0051】まず、基板1を900℃で30分間加熱し、次いで650℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアガスをクラッキングガスセルから供給しながら、まずGaのシャッタのみを開けて10秒間保持し、続いてIn、およびAlのシャッタを開け、Gaの蒸発用ルツボの温度は一定速度で下げ、一方InとAlとの蒸発用ルツボの温度を一定速度で上げながら1.2オングストローム/secの成膜速度で膜厚5000オングストロームのGaNからGa_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}Nと連続的に組成が変化するような組成傾斜構造層2を形成する。その上に膜厚10000オングストロームのn型単結晶Ga_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}N組成からなる下部クラッド層3、続いて、膜厚100オングストロームのGa_{0.47}In_{0.53}N組成からなる井戸層11と膜厚80オングストロームのGa_{0.53}In_{0.47}Al_{0.11}N組成からなるバリア層12からなる10周期の多重量子井戸構造10（図3参照）を有する活性層を形成する。Znをドーピングした膜厚10000オングストロームのp型単結晶Ga_{0.11}In_{0.66}Al_{0.23}N組成からなる上部クラッド層5を形成してGaInAlN/量子井戸構造/GaInAlNダブルヘテロ構造を作製する。

【0052】次いで、微細加工プロセスを適用することにより、素子パターンの作製および電極7、8の形成を行う。リソグラフィプロセスとしては通常のフォトリジスト材料を用いるプロセスを採用し、エッチング法としてはイオンミリング法を採用し、素子パターンの作製および絶縁層の形成を行い、電極パターンの形成を行った。続いて、組成傾斜構造層2にはAlからなる電極7、p型単結晶Ga_{0.53}In_{0.47}Al_{0.11}Nには幅5μmのAu電極ストライプ8をパッシベーション層6を介して真空蒸着法によって形成し、へき開しカットして図4に示すような量子井戸レーザを作製した。

【0053】このレーザの量子井戸構造に窒素レーザによる光励起あるいは電流注入による励起を行うことにより、液体窒素温度において低しきい値で470nmのレーザ発振を確認した。

【0054】（実施例3）アンモニアガスを用いたガスソースMBE法により、サファイア基板上にGaInAlN歪超格子構造層/GaInAlN/量子井戸構造/GaInAlNダブルヘテロ構造からなる半導体レーザを作製した例について図5を参照しながら説明する。

【0055】III族用の蒸発用ルツボには、それぞれGa金属を入れ1030℃に、In金属を入れ930℃に、Al金属を入れ1030℃に加熱した。ガスの導入には内部にアルミナファイバを充填したクラッキングガ

スセルを使用し、400℃に加熱して、ガスを直接に基板に吹き付けるようにして5cc/minの速度で供給した。また、基板1としては20mm角の大きさのサファイアR面をA面方向に9.2度傾けた面を基板として用いた。なお、真空容器内の圧力は、成膜時において 1×10^{-6} Torrであった。

【0056】まず、基板1を900℃で30分間加熱し、次いで650℃の温度に保持し成膜を行う。成膜はアンモニアガスをクラッキングガスセルから供給しながら、Ga、InおよびAlのシャッタを開ける時間を組成に合わせて制御しながら、1.2オングストローム/secの成膜速度でそれぞれ膜厚80オングストロームのGa_{0.50}In_{0.50}Al_{0.00}N層および膜厚80オングストロームのGa_{0.50}In_{0.07}Al_{0.43}N層を交互に積層した構造を30周期形成し、歪超格子構造層13を形成する。この上に、Ga、InおよびAlのシャッタを開けて、厚さ10000オングストロームのn型単結晶Ga_{0.50}In_{0.07}Al_{0.43}N組成からなる下部クラッド層3、続いて、膜厚100オングストロームのGa_{0.50}In_{0.07}Al_{0.43}N組成からなる井戸層11と膜厚80オングストロームのGa_{0.50}In_{0.07}Al_{0.43}N組成からなるバリア層12からなる10周期の多重量子井戸構造10（図3参照）を有する活性層を形成する。さらに、Ga蒸発用ルツボを1020℃、In蒸発用ルツボを730℃、Al蒸発用ルツボを1040℃、Zn蒸発用ルツボを210℃としてZnをドーピングした膜厚10000オングストロームのp型単結晶Ga_{0.50}In_{0.07}Al_{0.43}N組成からなる上部クラッド層5を形成してGaInAlN/量子井戸構造/GaInAlN構造を作製する。

【0057】次いで、微細加工プロセスを適用することにより、素子パターンの作製および電極7、8の形成を行う。リソグラフィプロセスとしては通常のフォトリソグラフィ材料を用いるプロセスを採用し、エッチング法としてはイオンミリング法を採用し、素子パターンの作製および絶縁層の形成を行い、電極パターンの形成を行った。続いて、歪超格子構造層13にはAlからなる電極7、p型単結晶Ga_{0.50}In_{0.07}Al_{0.43}N組成からなる上部クラッド層5には幅5μmのAu電極ストライプ8をパッシベーション層6を介して真空蒸着法によって形成し、へき開しカットして図5に示すような量子井戸レーザを作製した。

【0058】このレーザの量子井戸構造に窒素レーザによる光励起あるいは電流注入による励起を行うことによ

り、液体窒素温度において低しきい値で360nmのレーザ発振を確認した。

【0059】

【発明の効果】本発明のレーザは、Ga_{1-a-b}In_aAl_bN（0≤a≤1，0≤b≤0.5）半導体からなる井戸層を、該井戸層とはほぼ格子整合しかつ該活性層よりもバンドギャップが大きなGa_{1-x}In_xAl_yN（0≤x≤1，0≤y≤1）半導体からなるバリア層で挟んだ量子井戸を少なくとも一つ有する量子井戸構造を活性層とすることにより、安定した低しきい値で短波長レーザを発振することができる。また、活性層の組成を変えることができるため紫外～緑色のレーザを得ることができるという特長がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の量子井戸型半導体レーザの一例としての単一量子井戸レーザの断面構造を示した模式図である。

【図2】本発明の半導体レーザの一例としての多重量子井戸レーザの断面構造を示した模式図である。

【図3】本発明の半導体レーザの多重量子井戸構造の一例の断面構造を示した模式図である。

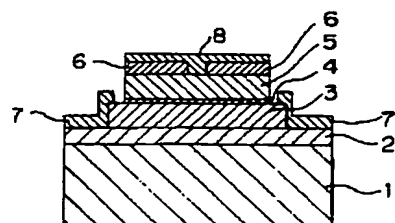
【図4】本発明の半導体レーザの一例としての多重量子井戸レーザの断面構造を示した模式図である。

【図5】本発明の半導体レーザの一例としての多重量子井戸レーザの断面構造を示した模式図である。

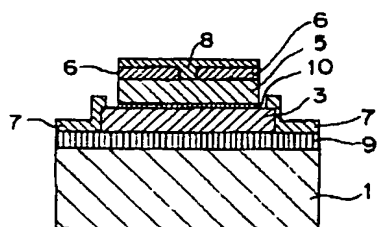
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 組成傾斜構造層
- 3 下部クラッド層（n型Ga_{1-p-q}In_pAl_qN（0≤p≤1，0≤q≤1））
- 4 単一量子井戸構造
- 5 上部クラッド層（p型Ga_{1-p-q}In_pAl_qN（0≤p≤1，0≤q≤1））
- 6 パッシベーション層
- 7 電極
- 8 電極
- 9 高配向性窒化物系半導体層
- 10 多重量子井戸構造
- 11 井戸層（Ga_{1-a-b}In_aAl_bN（0≤a≤1，0≤b≤0.5））
- 12 バリア層（Ga_{1-x}In_xAl_yN（0≤x≤1，0≤y≤1））
- 13 歪超格子構造層

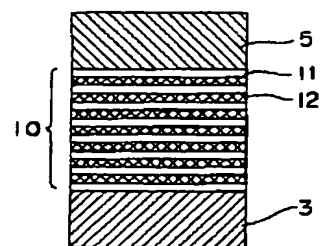
【図1】



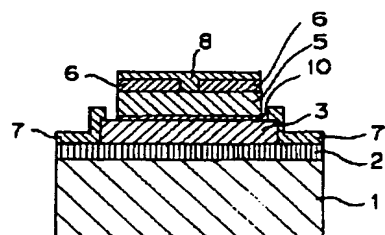
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

